Katalytische Reduktion des Limonennitrosochlorids
Beiträge zur Kenntnis des Oxymethylen-phenylacetaldehyds

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Adolf Huber
aus Wädenswil (Kt. Zürich)

Basel
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Katalytische Reduktion des Limonennitrosochlorids
Beiträge zur Kenntnis des Oxymethylen-phenylacetaldehyds

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Adolf Huber
aus Wädenswil (Kt. Zürich)

Basel
Buchdruckerei Emil Birkhauser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 3. November 1927.

Prof. Dr. *Fr. Fichter*
Dekan.

Herrn *Adolf Huber* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 3. November 1927 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. November 1927 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Seite 9 bis 21
Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen X
Fasciculus Sextus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

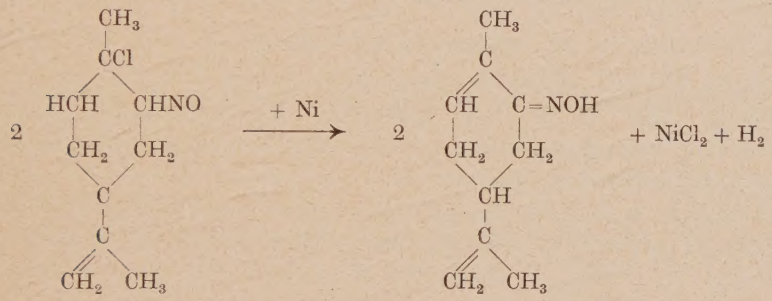
Katalytische Hydrierung des Limonennitrosochlorids und des Carvoxims.

Theoretischer Teil.

A) Reduktion des Limonennitrosochlorids.

Man kann bei der katalytischen Reduktion des Limonennitrosochlorids vier Reaktionen unterscheiden, die gleichzeitig nebeneinander verlaufen.

1. Salzsäureabspaltung mit gleichzeitigem Übergang des Limonennitrosochlorids in Carvoxim.

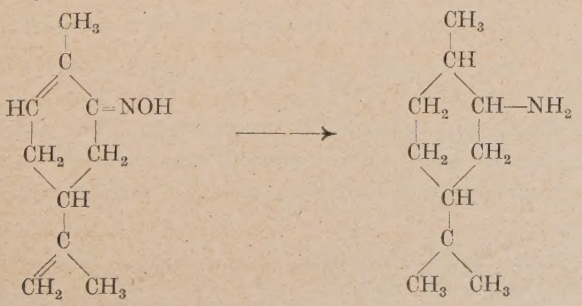


Es ist ja bekannt, dass im Limonennitrochlorid die Salzsäure sehr locker gebunden ist. Nun scheint aber, dass der Nickelkatalysator eine beschleunigte Herausnahme der Salzsäure bewirkt.

Ein Beweis dafür, dass Carvoxim als Zwischenprodukt auftreten muss, liefern die grossen Ketonmengen, die bei der Hydrierung entstehen und deren Herkunft man sonst nicht gut erklären könnte.

2. Reduktion des Carvoxims zu Tetrahydrocarvylamin.

Etwa ein Viertel des nach 1. entstehenden Karvoxims wird zum Tetrahydrocarvylamin reduziert.



Der Beweis dafür, dass sich Carvoxim auch wirklich bis zum Tetrahydrocarvylamin reduzieren lässt, lieferte eine Reduktion von Carvoxim selbst, die später besprochen werden soll.

Dieses so erhaltene Hydrierungsprodukt ist identisch mit der von *Wallach*[1]), durch Reduktion des Phellandrennitrits, erhaltenen Base. (Siehe exp. Teil.)

3. Aufspaltung des Carvoxims und des Tetrahydrocarvoxims zu den entsprechenden Ketonen und Hydroxylamin.

Etwa drei Viertel der gesamten Oximmenge werden zu den entsprechenden Ketonen gespalten. Diese auffallend starke Verseifung rührt wahrscheinlich von den in der Lösung gegenwärtigen NiCl-Ionen her.

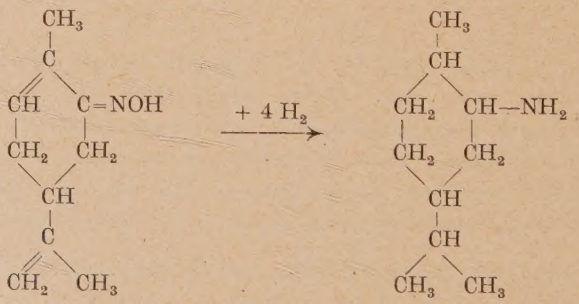
4. Reduktion des Hydroxylamins zu NH_3.

Das NH_3 lässt sich leicht am Schlusse der Hydrierung nachweisen.

B) Reduktion des Carvoxims.

Dieser Versuch wurde unternommen, um den Beweis zu liefern, dass Carvoxim, das ja bei der Reduktion des Limonennitrosochlorids intermediär angenommen wurde, sich auch wirklich zum Tetrahydrocarvylamin reduzieren lässt.

Es zeigte sich nun, dass das Carvoxim nach folgender Gleichung glatt in Tetrahydrocarvylamin übergeführt werden kann.



Experimenteller Teil.

A) Reduktion des Limonennitrosochlorides.

Darstellung des Ausgangsmateriales: Das Limonennitrosochlorid wurde zum Teil nach dem Verfahren von *Rupe* und *Löffl*[2]), zum Teil nach Vorschriften von *Wallach*[3]) dargestellt. Die Herstellungsweise von *Wallach* wurde dadurch verbessert, dass anstelle des vorgeschlagenen, wenig wirksamen Schüttelns, das viel ausgiebigere mechanische

[1]) Annalen 270, 174.
[2]) Helv. Chim. Acta **4**, 149 (1921).
[3]) Annalen 245, S. 258 (1888).

Rühren gesetzt wurde. Die Ausbeute besserte sich nicht unwesentlich dadurch. Das so erhaltene Limonennitrosochlorid wird in möglichst wenig reinem Essigester heiss gelöst und dann unter gleichzeitiger rascher Abkühlung mit wässerigem Äthylalkohol gefällt. Smp. 103 bis 104°.

Man löst nun 40 gr der so gereinigten Verbindung in einem Essigester-Alkohol-Gemisch folgender Zusammensetzung:

250 cm³ Essigester
100 „ Alkohol
10 „ H_2O

und gibt 80 gr frisch bereiteten Ni-Katalysator hinzu. Man beobachtet dann, meist sofort, eine ziemlich starke Gasentwicklung und ein Grünwerden der Lösung. Es spaltet sich HCl ab, die einen Teil des Ni-Pulvers zu $NiCl_2$ löst. Die Hydrierung selbst verläuft ziem'ich gut. Es werden etwa 80% der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach Schluss der Hydrierung wird der Katalysator heiss abgenutscht. Das Filtrat wird schwach sauer gemacht und wasserdampfdestilliert.

Es gehen gleich grosse Mengen einer carvonartig riechenden Flüssigkeit über (Tetrahydrocarvon). Ist alles überdestilliert, so macht man alkalisch und treibt von neuem über. Es entweichen grosse Mengen NH_3, die gemeinsam mit einer stark basisch riechenden Flüssigkeit übergehen: Dies ist das Tetrahydrocarvylamin.

Beide Destillate werden mit Äther aufgenommen. Der Ätherauszug des Tetrahydrocarvylamins mit KOH, der des Tetrahydrocarvons mit $MgSO_4$ getrocknet.

Beide Verbindungen werden durch Vakuumdestillation gereinigt. Das Tetrahydrocarvon geht unter einem Druck von 11 mm zwischen 95—98° über. Es wurde identifiziert durch das Oxim (Smp. 97—98°) und das Semicarbazon (Smp. 185°). Tetrahydrocarvylamin siedet bei 12 mm Druck zwischen 98—102°. Dargestellt wurden das Acetylderivat: Smp. 159°. Das Chlorhydrat fällt aus absolutem Äther mit trockenem HCl-Gas: Weisse blätterige bei 204° schmelzende Kryställchen.

B) Reduktion des Carvoxims.

13 gr, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, gereinigtes Carvoxim vom Smp. 72° werden in einem Gemisch von 150 gr Alkohol und 20 gr H_2O gelöst und mit 26 gr frisch reduziertem Nickelkatalysator versehen.

Die Wasserstoffaufnahme ist, wie aus untenstehenden Zahlen folgt, beinahe quantitativ.

Tabelle der Wasserstoffaufnahme.

13,5 gr Carvoxim. Theoretische H_2-Menge 7,36 Liter.

Zeit	cm³	Zeit	cm³
8,15	1850		3950
9,15		1,15	
9,15	1400	6,15	1800
11,15		8,00	
11,15	700	3,00	1050
1,15			
	3950	Total	7200

Nach beendigter Hydrierung wird der Katalysator abgenutscht und das Filtrat sauer wasserdampfdestilliert. Es gehen dabei oft sehr kleine Mengen Tetrahydrocarvon über. Das Hauptprodukt bildet aber das Tetrahydrocarvylamin, das alkalisch übergetrieben wird. Die weitere Verarbeitung ist genau die gleiche, wie die oben bei den Limonennitrosochloridreduktionsprodukten beschriebene. Wie dort, so wurden auch hier das Acetyl- und Salzsäure-Derivat des Tetrahydrocarvylamin dargestellt.

Beiträge zur Kenntnis des Oxymethylen-phenylacetaldehyds.

1. Oxymethylen-phenylacetaldehyd (Formel I).

Die in einer früheren[1]) Abhandlung beschriebene Methode zur Darstellung des Oxymethylen-phenylacetaldehyds haben wir verbessern können, indem wir die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-benzylcyanides in der Wärme bei ca. 65—70° durchführten. Dadurch wurde die Hydrierung bedeutend beschleunigt, sie dauerte im ungünstigsten Falle für 50 gr Nitril 18 Stunden, währenddem vorher oft 3 Tage nötig gewesen waren.

Benzoylderivat (Formel II): Der Aldehyd wird in der berechneten Menge Natriumcarbonat aufgelöst, mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid versetzt und eine halbe Stunde lang geschüttelt. Es scheidet sich bald ein weisser, grobkrystalliner Körper aus, der abgesogen und auf Ton getrocknet wird. Man krystallisiert aus Alkohol oder aus Äther um; aus letzterem erhält man schöne grosse, durchsichtige Krystalle vom Smp. 72°

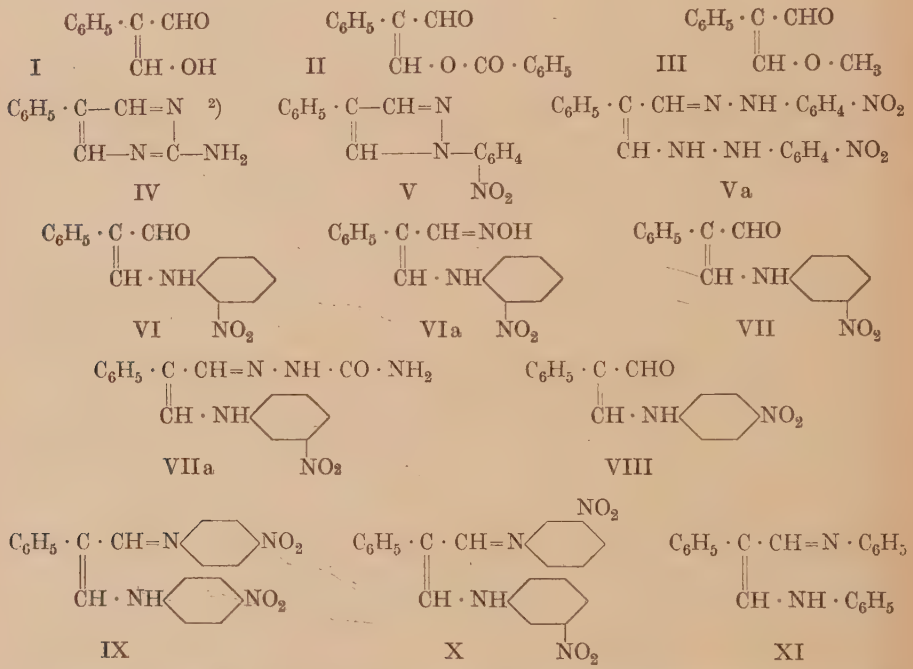
[1]) *H. Rupe* und *E. Knup*, Helv. **10**, 299 (1927).

Die Verbindung scheint nicht sehr beständig zu sein, denn bei längerem Stehen färbt sie sich gelb und verschmiert.

0,2102 gr Subst. gaben 0,5869 gr CO_2 und 0,0910 gr H_2O

$C_{16}H_{12}O_3$ Ber. C 76,19 H 4,76%
Gef. „ 76,16 „ 4,84%

In der ersten Abhandlung[1]) wurde ein Benzoylderivat vom Smp. 115° beschrieben, welches auf dieselbe Weise dargestellt worden war. Es ist uns bis jetzt nicht mehr gelungen diesen Körper zu erhalten. Eine grosse Reihe von Versuchen lieferte stets die Substanz vom Smp. 72°.



Methyläther (Formel III): Es ist früher angegeben worden, dass der Methyläther des Oxymethylen-phenylacetaldehyds weder mit Dimethylsulfat noch mit Methyljodid und Alkali dargestellt werden konnte. Die Gründe für diese Misserfolge sind uns jetzt klar: der Methyläther ist ein aussergewöhnlich empfindlicher Körper, der weder gegen Alkali noch gegen Säuren beständig ist. Doch lässt er sich mit Diazomethan darstellen. 3 gr des reinen, trockenen (aus Wasser umkrystallisierten) Aldehyds werden in trockenem Äther gelöst und unter Kühlung in kleinen Portionen mit einer Ätherlösung von Diazomethan versetzt, welches aus 6 gr Nitroso-methyl-urethan dargestellt worden war. Man wartet mit einer neuen Zugabe, bis die vorhergehende Portion verbraucht ist. Aus dem Äther scheidet sich während der Reaktion eine kleine Menge einer grauen, flockigen Substanz ab, die nicht weiter

[1]) Helv. **10**, 307 (1927).
[2]) Diese Formel ist noch nicht ganz sicher.

untersucht wurde, die davon abfiltrierte Lösung muss schön hellgelb gefärbt sein. Man saugt den Äther, der vorher durch längeres Stehen über geglühtem Magnesiumsulfat möglichst vollkommen getrocknet wurde, im Vakuum ohne Erwärmung ab, wobei durch eine Kapillare trockenes Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet wird. Zur Reinigung muss die Substanz im Hochvakuum destilliert werden, wobei sie bei verlöschendem Kathodenlicht zwischen 97 und 100° übergeht. Aber auch auf diese Weise zersetzt sich ein Teil; es bleiben nicht unerhebliche Rückstände und der Körper ist, wie die Analyse zeigt, nicht vollkommen rein, doch ist uns eine weitergehende Reinigung bis jetzt nicht geglückt.

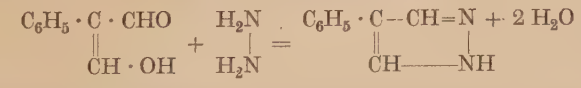
0,2656 gr Subst. gaben 0,7177 gr CO_2 und 0,1428 gr H_2O

$C_{10}H_{10}O_2$ Ber. C 74,07 H 6,17%
Gef. „ 73,69 „ 6,02%

Der Methyläther des Oxymethylen-phenylacetaldehyds ist unlöslich in Alkalilauge und liefert kein Kupfersalz mehr. Dagegen zeigen zahlreiche Reaktionen (siehe weiter unten), dass er noch die freie Aldehydgruppe besitzt. Er bildet eine farblose, wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von unangenehmem, schwer definierbarem Geruch. Versetzt man seine Lösung in Alkohol mit Ferrichlorid, so beginnt nach einiger Zeit die tiefblaue Farbe aufzutreten, welche der Oxymethylen-phenylacetaldehyd selbst mit diesem Reagens zeigt. Das rührt davon her, dass durch das saure Ferrichlorid die Methoxylgruppe abgespalten wird, denn der Äther wird schon durch verdünnte Säuren fast augenblicklich gespalten.

2. Kondensation des Oxymethylen-phenylacetaldehyds mit Hydrazin: 4-Phenyl-pyrazol.

Die Einwirkung von Hydrazin auf den Aldehyd verläuft sehr heftig, so dass man diesen zweckmässig zuerst in Alkohol löst. Das Pyrazol scheidet sich rasch in weissen Blättchen ab[1]).



Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Äther. Smp. 230°.

0,1003 gr Subst. gaben 17,03 cm^3 N_2 (12°, 734 mm)

$C_9H_8N_2$ Ber. N 19,44%
Gef. „ 19,40%

Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein weisses Silbersalz, lichtbeständig.

0,1467 gr Subst. gaben 14,35 cm^3 N_2 (13°, 740 mm)

$C_9H_7N_2Ag$ Ber. N 11,15%
Gef. „ 11,20%

[1]) *Buchner* und *Papendiek*, B. **26**, 261, 223 (1893); *Buchner* und *Dessauer*, B. **26**, 3247 (1893); *Knorr*, B. **28**, 700 (1895).

Pikrat: gelbe hexagonale Krystallsäulen (aus Alkohol). Smp. 155°.

0,1654 gr Subst. gaben 26,50 cm³ N_2 (12°, 744 mm)

$C_{15}H_{11}O_7N_5$ Ber. N 18,72%
Gef. „ 18,52%

3. Kondensation des Oxymethylen-phenylacetaldehyds mit o-Nitro-phenylhydrazin.

Vermischt man ziemlich verdünnte alkoholische Lösungen des Aldehyds und von o-Nitro-phenylhydrazin, so scheidet sich nach kurzem Stehen ein dunkelfarbiger Niederschlag aus. Nach etwa 10—15 Minuten wird er scharf abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen, aus dem Filtrate fällt nach längerem Stehen und Verdunsten ein hellziegelroter Körper aus. Beide Verbindungen lassen sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht reinigen. Die schwerlösliche Substanz bildet braunrote Nadeln vom Smp. 194°. Der Körper entstand durch Kondensation des Oxymethylenaldehydes mit zwei Molekeln o-Nitro-phenylhydrazin und hat die Formel Va.

0,1022 gr Subst. gaben 18,00 cm³ N_2 (14°, 740 mm)

$C_{21}H_{18}O_4N_6$ Ber. N 20,09% Gef. N 20,07%

Der zweite, in Alkohol leichter lösliche Körper krystallisiert in hellziegelroten Flitterchen vom Smp. 170°. Diese Verbindung ist das 1-o-Nitrophenyl-4-phenyl-pyrazol von der Formel V.

0,2000 gr Subst. gaben 27,90 cm³ N_2 (14°, 744 mm)

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ Ber. N 15,85% Gef. N 16,00%

4. Kondensation des Oxymethylen-phenylacetaldehyds mit o-Phenylendiamin: Bildung eines Siebenringes.

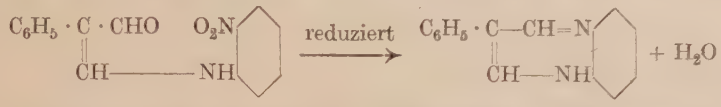
Vermischt man nicht zu konzentrierte alkoholische Lösungen gleicher Mol.-Gew. Aldehyd und o-Phenylendiamin (frisch im Vakuum destilliert), so färbt sich die Mischung rasch tief rot und nach kurzer Zeit fällt das Kondensationsprodukt als tiefroter Niederschlag aus. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, so dass man zur Reinigung besser auf Umkrystallisieren verzichtet, wenn man von ganz reinen Ausgangsmaterialien ausgegangen ist. Man kocht den abgesogenen Niederschlag einfach mehrere Male mit Alkohol aus. Er bildet ein intensiv zinnoberrotes Pulver vom Smp. 250°. Sehr bemerkenswert ist die enorme Farbvertiefung, welche hier eintritt, denn beide Ausgangsmaterialien sind farblos!

0,1218 gr Subst. gaben 0,3650 gr CO_2 und 0,0605 gr H_2O
0,1384 gr Subst. gaben 15,70 cm³ N_2 (14°, 734 mm)

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. C 81,81 H 5,45 N 12,72%
Gef. „ 81,72 „ 5,55 „ 12,83%

Die gleiche Verbindung kann auch aus dem nachher zu beschreibenden o-Nitro-anilid durch Reduktion erhalten werden:

a) mit Eisen und Essigsäure. Eisenspäne werden mit 20-proz. Essigsäure übergossen und etwas angewärmt, bis die Wasserstoffentwicklung im Gange ist. Dann gibt man unter Rühren und Schütteln das Nitro-anilid in kleinen Portionen dazu. Eine Lösung tritt nicht ein, aber die Farbe des Anilides wandelt sich in dunkelrot um. Man entfernt das Reduktionsprodukt durch Herausspülen mit Alkohol.



b) mit Zinn und Salzsäure. Man löst das Nitro-anilid in einer Mischung von 3 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil Eisessig und fügt granuliertes Zinn dazu. Man lässt 5—6 Stunden stehen, indem man häufig umschüttelt und von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure hinzu gibt. Es hat sich dann eine schwammige, voluminöse Masse abgeschieden, welche abgesaugt und mehrere Male mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen wird. Die im Exsiccator getrocknete Substanz wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther versetzt. Es scheidet sich ein dichter, aus schwarzblauen, feinen Blättchen bestehender Niederschlag ab, der abgenutscht und mit Äther gewaschen wird; er besteht aus einem Chlorhydrat.

c) Katalytische Reduktion. Als das Nitro-anilin-Derivat in einer Mischung von Essigester, Alkohol und Wasser mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelkatalysator geschüttelt wurde, wurden etwa 55% der für 3 H_2 berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Dann hörte die Hydrierung plötzlich auf. Es hatte sich ein voluminöser, olivengrüner Niederschlag gebildet; wir vermuten in ihm ein Zwischenprodukt. Von einer genaueren Untersuchung wurde vorläufig Abstand genommen.

Von diesem Siebenring scheinen zwei Verbindungen mit Chlorwasserstoff zu existieren. Zunächst die schon oben beschriebene, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstandene Verbindung, welche nach dem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther schwarzblaue, feine Blättchen bildet.

0,1213 gr Subst. gaben 11,56 cm³ N_2 (14°, 738 mm)

$C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl$ Ber. N 10,93% Gef. N 10,83%

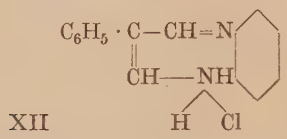
Das Salz wird durch Wasser momentan hydrolysiert, wobei der schön zinnoberrote Körper ausfällt. Es scheint auch sonst sehr unbeständig zu sein, da es beim Aufbewahren bald verschmiert.

Das zweite Salz wurde so dargestellt, dass die rote ringförmige Verbindung, sehr fein pulverisiert, in viel abs. Äther aufgeschlemmt wurde. In diese Suspension leitete man unter Schütteln trockenes Chlorwasserstoffgas ein. Die rote Substanz verwandelte sich nach und

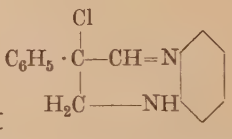
nach in ein feines gelbes Pulver, das abgenutscht, mit abs. Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Der intensiv gelbe Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie der blaue.

0,2150 gr Subst. gaben 21,02 cm³ N_2 (16°, 740 mm)
$C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl$ Ber. N 10,93% Gef. N 11,04%

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird erst durch Kochen damit hydrolysiert. Wir geben dem blauen Chlorhydrat die Formel XII eines wirklichen Salzes, währenddem wir das gelbe als ein Additionsprodukt XIII von Chlorwasserstoff an eine der beiden Doppelbindungen betrachten.



XII



XIII

5. Die Kondensationsprodukte des Oxymethylen-phenylacetaldehyds mit den drei Nitro-anilinen.

a) Mit o-Nitro-anilin (Formel VI): Man vermischt konzentrierte Lösungen von je 1 Mol.-Gew. Aldehyd und o-Nitro-anilin und kocht kurze Zeit auf. Das neue Anilid scheidet sich in feinen, ziegelroten Nädelchen aus, die sich zu kugeligen Gebilden verfilzen, so dass nach einiger Zeit der ganze Inhalt des Gefässes fest geworden zu sein scheint. Der Körper kann aus Alkohol, Äther oder Chloroform umkrystallisiert werden, er bildet schöne, rote Nadeln. Er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern dieser schwankt zwischen 112 und 130°. Es handelt sich hier zweifellos nicht um einen einheitlichen Körper, sondern um ein Gemisch von wenigstens zwei Isomeren, deren Trennung uns aber nicht gelang, währenddem das bei der Verbindung mit m- und p-Nitroanilin möglich war.

0,0944 gr Subst. (Smp. 130°) gaben 8,6 cm³ N_2 (12°, 738 mm)
0,1082 gr Subst. (Smp. 115°) gaben 10,10 cm³ N_2 (12°, 734 mm)
$C_{15}H_{12}N_2O_3$ Ber. N 10,45%
Gef. „ 10,44; 10,60%

Kocht man die alkoholische Lösung dieses Nitroanilides mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, dann scheidet sich kein Salz aus, sondern man beobachtet nur eine Farbvertiefung.

Oxim des o-Nitro-anilides: Zu der Lösung des Nitro-anilinderivates in Alkohol fügt man eine wässerige Lösung der berechneten Menge Hydroxylamin, welche mit Soda schwach alkalisch gemacht worden war. Man erwärmt kurze Zeit; nach dem Erkalten fällt das Oxim in schönen, dunkeln, weinroten Blättchen aus, die ziemlich leicht löslich in Alkohol, ebenso in Benzol sind. Smp. 154°. (Formel VIa.)

0,1120 gr Subst. gaben 14,07 cm³ N_2 (10°, 746 mm)
$C_{15}H_{13}N_3O_3$ Ber. N 14,84% Gef. N 14,69%

b) Mit m-Nitroanilin: Stellt man das Anilid auf dieselbe Weise dar, wie für die o-Verbindung beschrieben, so fällt das Kondensationsprodukt beim Erkalten in gelben Schuppen aus. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Äther, Chloroform; aus Alkohol umkrystallisiert zeigen sie den Smp. 152°. Löst man aber die so erhaltene Verbindung in heissem Benzol und kühlt rasch ab, so fallen feine, hellgelbe, verfilzte Nädelchen aus, welche bei 165—166° schmelzen. (Formel VII.)

0,1321 gr Subst. (Smp. 152°) gaben 12,30 cm³ N_2 (12°, 730 mm)
0,1006 gr Subst. (Smp. 164°) gaben 9,38 cm³ N_2 (12°, 732 mm)
$C_{15}H_{12}N_2O_3$ Ber. N 10,44%
Gef. „ 10,56; 10,50%

Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung des m-Derivates mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, kocht einen Augenblick auf, so scheiden sich nach dem Erkalten allmählich hellbraune, würfelförmige Kryställchen aus, welche einer Silberverbindung angehören, ohne dass sie bis jetzt ganz rein dargestellt werden konnten.

Semicarbazon des m-Nitroanilides: Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon bildet schöne, anscheinend oktaedrische, rote Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Zur Reinigung kocht man am besten mehrmals mit Alkohol aus. Smp. 194°. (Formel VIIa.)

0,1001 gr Subst. gaben 18,73 cm³ N_2 (12°, 746 mm)
$C_{16}H_{15}O_3N_5$ Ber. N 21,53% Gef. N 21,69%

c) Mit p-Nitro-anilin (Formel VIII): Das p-Nitro-anilin-Derivat kann genau so wie die beiden andern Isomeren dargestellt werden. Je nachdem man aber die Kondensation in der Hitze oder in der Kälte durchführt, erhält man den Körper in einer dunkeln oder hellen Färbung, jedesmal vom Smp. 180°. Löst man aber diese Substanz in heissem, abs. Benzol durch längeres Kochen auf und lässt erkalten, so erhält man eine in gelben Nädelchen krystallisierende Form vom Smp. 195°, welche leichter in Alkohol löslich ist als die bei 180° schmelzende. Kocht man den gelben Körper vom Smp. 180° in heissem Alkohol, so erhält man rote Nadeln, die ebenfalls bei 195° schmelzen. Durch vorsichtiges Schmelzen lässt sich diese rote Form in die gelbe vom Smp. 195° umwandeln.

0,1800 gr Subst. (Smp. 180°) gaben 16,90 cm³ N_2 (15°, 732 mm)
0,1338 gr Subst. (Smp. 195°) gaben 12,20 cm³ N_2 (14°, 738 mm)
$C_{15}H_{12}N_2O_3$ Ber. N 10,44%
Gef. „ 10,53; 10,44%

Das p-Nitro-Derivat gibt ein gelbes Chlorhydrat, das aber sehr wenig beständig ist und durch Wasser rasch zersetzt wird.

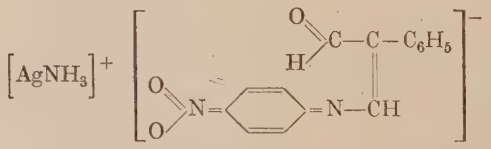
Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des p-Nitro-Derivates ammoniakalische Silbernitratlösung, so beobachtet man, dass sich rasch schwarzblaue, schön glitzernde Krystalle von der Farbe des festen Kaliumpermanganats abscheiden. Allerdings fällt der Körper selten

ganz einheitlich aus, gewöhnlich sind ihm noch granatrote Kryställchen eines zweiten Silbersalzes beigemengt. Man kann die Ausscheidung des zweiten Salzes bis zu einem gewissen Grade verhindern, wenn man einen kleinen Überschuss von Ammoniak anwendet. Beim Erhitzen schmilzt es unter starker Zersetzung und Ammoniakentwicklung bei 154°. Ebenso wird es durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, wobei sich Ammoniak entwickelt.

11,910 mgr Subst. gaben 20,220 mgr CO_2 und 4,025 mgr H_2O
3,930 mgr Subst. gaben 0,401 cm³ N_2 (20°, 713 mm)
0,08179 gr Subst. gaben 0,0222 gr Ag

$C_{15}H_{14}N_3O_3Ag$	Ber.	C 45,92	H 3,57	N 10,71	Ag 27,55%
	Gef.	„ 46,30	„ 3,77	„ 10,88	„ 27,17%

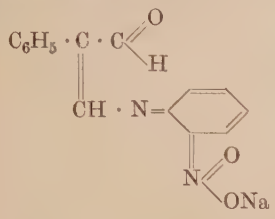
Wir geben, allerdings mit Vorbehalt, da sie nicht sicher bewiesen werden kann, diesem Salze die Formel einer Komplexverbindung, wonach sich dieses von einer chinoiden Form des Nitro-anilin-Derivates ableitet.

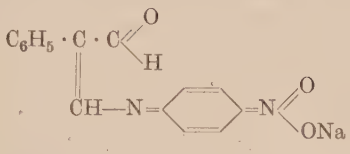


Vermeidet man bei der Darstellung des Silbersalzes möglichst einen Überschuss von Ammoniak, dann erhält man die granatroten Nadeln des zweiten Silbersalzes, doch war es unmöglich, es in reiner Form zu erhalten, immer waren ihm Krystalle des schwarzblauen Komplexsalzes beigemengt, gewöhnlich ganz mit ihm verwachsen, so dass eine Trennung unmöglich war.

o- und p-Verbindung unterscheiden sich auffallend von der m-Verbindung dadurch, dass sie in alkoholischer Kalilauge löslich sind, diese letztere aber nicht, und zwar ist diese Lösung von einer intensiven Farbvertiefung begleitet. Man führt den Versuch am so besten aus, dass man gleiche Mengen der drei Nitro-anilin-Derivate, in gleichviel Alkohol gelöst, in 3 Reagensgläser verteilt und nun alkoholisches Kali dazu fügt. Die Lösungen des o- und des p-Derivates werden dabei tief dunkelrot gefärbt, die des m-Derivates zeigt nur eine ganz geringe Verfärbung nach Orange. Zweifellos sind alle drei Nitro-anilide Kondensationsprodukte der Oxymethylengruppe. Schon in der vorhergehenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das einfache Anilidoderivat noch die freie Aldehydgruppe enthält und in Alkali ganz unlöslich ist. Ferner gelang es, vom *m*-Nitroanilin-Derivat ein Semicarbazon und vom *o*-Nitroderivat ein Oxim darzustellen. Somit kann die Löslichkeit in Alkali des o- und des p-Derivates nicht auf dem Vorhandensein der freien Oxymethylengruppe beruhen. Wir glauben deshalb nicht fehl zu gehen, wenn wir annehmen, dass die Alkalilöslichkeit verbunden mit

der intensiven Farbvertiefung auf dem Übergang in eine chinoide Aci-Form beruht:





Das rote Silbersalz der p-Verbindung würde sich evtl. von einer solchen chinoiden Form ableiten. Dem steht allerdings gegenüber, dass die m-Verbindung anscheinend auch ein Silbersalz geben kann, wenngleich es nicht rein dargestellt werden konnte[1]). Es muss zugegeben werden, dass diese Konstitutionsformeln noch nicht mit aller Sicherheit aufgestellt werden können, denn nur die Konstitution des m-Nitroderivates ist sicher, weil das Vorhandensein der freien Aldehydgruppe hier durch die Bildung eines Semicarbazones vollkommen bewiesen wird. Für das o- und p-Derivat steht hier der strenge Beweis noch aus, denn die Existenz des Oximes der o-Nitroverbindung genügt nicht, da in der ersten Abhandlung gezeigt wurde, dass freies Hydroxylamin mit Oxymethylen-phenylacetaldehyd unter Bildung einer Oximidoverbindung reagieren kann[2]). Indessen wird man doch kaum einen Irrtum begehen, wenn man annimmt, dass auch o- und p-Nitro-anilin wie Anilin und m-Nitro-anilin sich mit der Oxymethylengruppe kondensiert haben. Eine weitere Stütze für unsere Annahme für das Auftreten von chinoiden Aci-Formen bei der o- und p-Verbindung sehen wir in dem Verhalten des nachher zu beschreibenden Di-p-nitro-anilin-Derivates, welches ebenfalls in Alkalilauge mit bedeutender Farbvertiefung löslich ist. Beweisend für unsere Auffassung dürfte ferner auch die Tatsache sein, dass das später zu beschreibende Di-m-nitro-Derivat in Natronlauge ganz unlöslich ist im Gegensatz zu dem isomeren Di-p-nitro-Derivat.

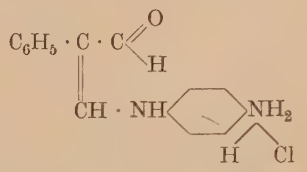
6. Reduktion des p-Nitro-anilides.

p-Phenylen-diamin-Derivat des Oxymethylen-phenylacetaldehydes: Das p-Nitro-anilid wird in einer Mischung von konz. Salzsäure und Eisessig aufgelöst, mit Zinngranalien versetzt und unter häufigem Schütteln längere Zeit sich selbst überlassen. Nach beendigter Reaktion versetzt man mit Ammoniak und nimmt die rote, voluminös ausgeschiedene Base in Äther auf. Man trocknet letztere Lösung über festem Kaliumhydroxyd und leitet sodann trockenes Chlorwasserstoff-

[1]) Es ist vielleicht eine Komplexverbindung, wir konnten nur feststellen, dass sie Silber enthält.

[2]) Von dem p-Derivat konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit kein Derivat dargestellt werden.

gas ein. Das Chlorhydrat scheidet sich bald aus, wird rasch abgesogen und mit absolutem Äther nachgewaschen. Man trocknet über festem Kaliumhydroxyd. Das schöne, leuchtend rote Nadeln bildende Salz löst sich leicht in Wasser ohne Zersetzung auf, beim Erhitzen zersetzt es sich bei 240°.



4,265 mgr Subst. gaben 0,377 cm³ N_2 (20°, 713 mm)
$C_{15}H_{15}ON_2Cl$ Ber. N 10,18% Gef. N 10,00%

Die freie Base bildet eine dunkelrotbraune krystallinische Substanz, die unscharf bei 95° schmilzt, sie geht dabei in einen schwarzglänzenden, in Salzsäure unlöslichen Körper über.

5,646 mgr Subst. gaben 0,428 cm³ N_2 (12°, 730 mm)
$C_{15}H_{14}ON_2$ Ber. N 11,76% Gef. N 11,61%

Das Chlorhydrat der Base liess sich in üblicher Weise diazotieren. Beim Kuppeln mit R-salz wurde ein Farbstoff erhalten, der Wolle im schwach sauren Bade ziegelrot anfärbte; mit Chromotropsäure wurde ein Bordeaux erhalten und mit 1,4-Naphtolsulfosäure eine kastanienbraune Färbung.

7. Umwandlungen des Methyläthers des Oxymethylen-phenylacetaldehyds.

Der oben beschriebene Methyläther ist ein ganz eigentümlicher Körper von auffallender, oft ganz unverständlicher Reaktionsfähigkeit, wie es die nachfolgenden Versuche zeigen werden:

Derivat, erhalten mit 2 Mol. p-Nitro-anilin (Formel IX): Wie vorhin mitgeteilt wurde, reagiert der freie Oxymethylen-phenylacetaldehyd selbst nur mit 1 Mol. Nitro-anilin. Vermischt man aber die alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Methyläther und 2 Mol.-Gew. p-Nitro-anilin miteinander und kocht kurze Zeit auf, so färbt sich die Lösung dunkelrot unter Ausscheidung eines tiefroten, grobkörnigen Niederschlages, der in den meisten Lösungsmitteln so schwer löslich ist, dass man ihn am besten durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol reinigt. Smp. 258—260°.

0,2010 gr Subst. gaben 25,50 cm³ N_2 (16°, 730 mm)
$C_{22}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,14% Gef. N 14,28%

Charakteristisch für dieses Dinitranilid ist, dass es sich in alkoholischer Kalilauge mit intensiv blauer Farbe löst (siehe oben). Die Neigung des Methyläthers, mit 2 Molekeln Nitro-anilin zu reagieren, ist eine so grosse, dass man denselben Körper auch bei Anwendung von nur 1 Mol. Nitro-anilin ausschliesslich erhält.

Di-m-Nitro-anilid-derivat (Formel X): Diese Verbindung wird wie das p-Derivat dargestellt, nur ist der Körper leichter löslich und

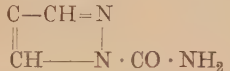
kann durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in schönen, terracotta-farbenen Kryställchen erhalten werden, die bei 174° schmelzen. Unlöslich in Alkalilaugen.

0,1266 gr Subst. gaben 16,12 cm³ N_2 (14°, 742 mm)
$C_{21}H_{16}N_4O_4$ Ber. N 14,43% Gef. N 14,56%

Di-anilidoderivat (Formel XI): Im Gegensatz zu den beiden Nitroverbindungen kann das Di-anilid auch aus dem Oxymethylen-phenylacetaldehyd selbst dargestellt werden, aber nur, wenn man es mit der zweifachen Menge Anilin reagieren lässt. Das Mono-anilidoderivat ist s. Zt. in alkoholischer Lösung erhalten worden, wobei nur die Oxymethylengruppe reagiert hatte[1]). Verwendet man aber den Methyläther, so erhält man unter allen Umständen, auch in alkoholischer Lösung, nur das Di-Derivat. Es bildet aus Alkohol schöne hellgelbe Nädelchen, ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Smp. 137—139°.

0,1034 gr Subst. gaben 8,35 cm³ N_2 (14°, 748 mm)
$C_{21}H_{18}N_2$ Ber. N 9,46% Gef. N 9,30%

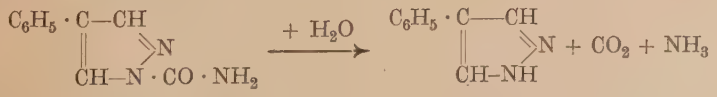
Harnstoff-Derivat des 4-Phenyl-pyrazols: Lässt man auf den Oxymethylen-phenylacetaldehyd in üblicher Weise Semicarbazid



einwirken, so erhält man nur ein normales Semicarbazon. Ganz anders verläuft die Reaktion aber unter Verwendung des Methyläthers. Verrührt man den Äther mit festem Semicarbazid-Chlorhydrat, so setzt nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion ein unter so hoher Wärmeentwicklung, dass man das Gefäss nicht mehr in der Hand halten kann. Arbeitet man aber in gewöhnlicher Weise in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat, so findet auch jetzt eine plötzliche Erwärmung statt, wobei sich der neue Körper sofort ausscheidet. Die Substanz bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, wohl ausgebildete, ziemlich grosse, weisse, glänzende Krystallblättchen vom Smp. 166°.

0,1656 gr Subst. gaben 32,8 cm³ N_2 (14°, 734 mm)
$C_{10}H_9ON_3$ Ber. N 22,46% Gef. N 22,38%

Es entstand bei dieser Kondensation also eine ringförmige Verbindung unter Mitwirkung der $-O \cdot CH_3$-Gruppe (Abspaltung von Methylalkohol). Der Körper hat schwach basische Eigenschaften und ist in Salzsäure löslich. Kocht man ihn aber eine Zeitlang mit verd. Salzsäure, so geht er unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak in das 4-Phenyl-pyrazol über vom Smp. 230°, also in den gleichen



[1]) a. a. O. S. 306.

Körper, der direkt aus dem Aldehyde mit Hydrazin entstand. Diese aussergewöhnliche Reaktionsfähigkeit des methylierten Oxymethylenaldehydes im Gegensatz zum nicht methylierten ist in der Tat höchst bemerkenswert und regt zu weiteren Untersuchungen mit diesem Körper an.

Kondensation mit Guanidin (Formel IV): Versucht man den Aldehyd selbst mit Guanidin zu kondensieren, so gelingt eine solche Reaktion nicht. Es scheint, dass die starke Base mit dem sauren Aldehyd nur ein Salz bildet. Vermischt man dagegen die berechneten Mengen von Guanidin und dem Methyläther des Oxymethylenphenylacetaldehyds in alkoholischer Lösung miteinander, so tritt sofort unter erheblicher Erwärmung eine Reaktion ein und der neu entstandene Körper fällt in weissen Krystallblättchen aus. Er lässt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und zeigt den Smp. 162°.

0,3573 gr Subst. gaben 0,3573 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O
0,1135 gr Subst. gaben 24,09 cm^3 N_2 (12°, 736 mm)
$C_{10}H_9N_3$ Ber. C 70,17 H 5,26 N 24,56%
Gef. „ 69,87 „ 5,04 „ 24,27%

8. Synthetische Versuche mit Organo-Magnesiumverbindungen.

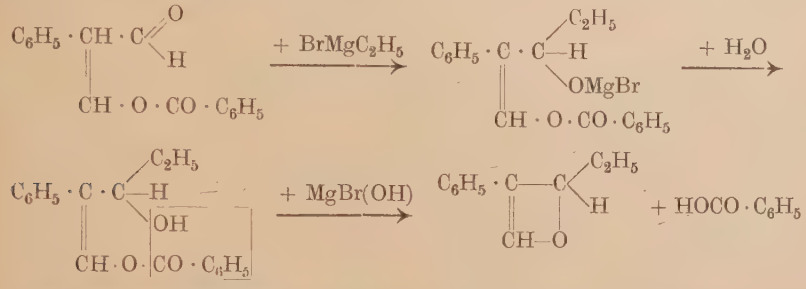
Es gelang nicht, den freien Oxymethylen-phenylacetaldehyd mit *Grignard*-salzen umzusetzen. Obgleich hier eine lebhafte Reaktion stattfindet, erhält man den unveränderten Körper stets zurück. Offenbar reagiert nur die saure Oxymethylengruppe unter Zersetzung des Magnesiumderivates. Schützt man dagegen die Oxymethylengruppe durch Benzoylierung oder Verätherung, so kann man eine Umsetzung der Aldehydgruppe mit den *Grignard*-salzen beobachten.

Benzoylester und Äthyl-Magnesiumbromid: Ganz reiner Benzoylester wurde in abs. Äther aufgelöst; diese Lösung liess man langsam zu einer in üblicher Weise bereiteten Lösung von Äthyl-Magnesiumbromid hinzutropfen. Die sehr lebhaft einsetzende Reaktion wird durch Kühlung mit Wasser gemässigt. Man zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure, nimmt in Äther auf und schüttelt die Lösung mehrfach mit Natriumcarbonat oder mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Trocknen des Äthers über Magnesiumsulfat und Abdestillieren wird der Rückstand unter 11 mm destilliert, wobei er zwischen 97 und 100° übergeht. Man erhält eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen rasch braun färbt. Offenbar erleidet der Körper schon bei der Destillation eine kleine Zersetzung, woraus die unbefriedigenden Analysenresultate zu erklären sind. Auch hinterbleibt im Destillierkolben stets viel harziger, brauner Rückstand.

0,1348 gr Subst. gaben 0,4040 gr CO_2 und 0,0933 gr H_2O
$C_{11}H_{12}O$ Ber. C 82,50 H 7,50%
Gef. „ 81,73 „ 7,75%

Der Körper zeigt weder die Reaktion der Aldehyd- noch der Oxymethylengruppe. Kocht man ihn lange mit ammoniakalischer Silber-

oxydlösung, so tritt schliesslich in geringfügiger Menge eine Abscheidung von Silber auf. Dagegen war es nicht möglich ein Semicarbazon darzustellen. Wir glauben die Bildung dieses Körpers folgendermassen erklären zu können: In normaler Weise entsteht zuerst ein sekundärer Alkohol, unter Abspaltung von Benzoesäure aber kommt es dann zur Bildung eines ringförmigen Oxydes:



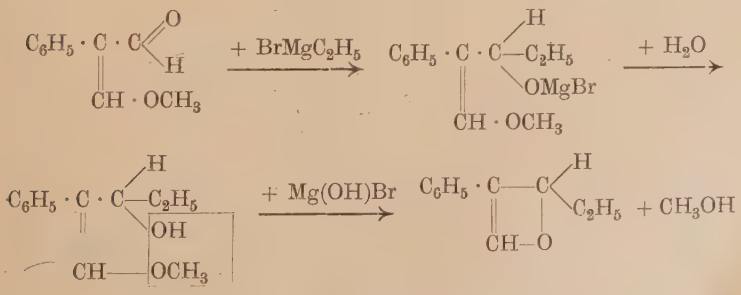
Dass in der Tat hier Benzoesäure quantitativ abgespalten wird, beweist folgender Versuch: Aus 10 gr Benzoylderivat konnten 4,74 gr reine Benzoesäure bei der Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid zurückgewonnen werden. Berechnet sind 4,84 gr, das entspricht also 98% der Theorie.

Methyläther und Äthyl-Magnesiumbromid: Da der Methyläther des Oxymethylen-phenylacetaldehyds nur mit grossen Verlusten durch Destillation im Hochvakuum gereinigt werden kann, so wurde diesmal so verfahren, dass die scharf getrocknete ätherische Lösung des Äthers in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd im Vakuum abgedunstet wurde. Das so erhaltene Produkt liess man dann auf die ätherische Lösung des *Grignard*-salzes einwirken. Unter Abspaltung von Methylalkohol entstand hier genau derselbe Körper wie aus dem Benzoylderivat. Unter 11 mm Druck destillierte er von 98 bis 100°.

0,1567 gr Subst. gaben 0,4711 gr CO_2 und 0,1077 gr H_2O

$C_{11}H_{12}O$ Ber. C 82,50 H 7,50%

Gef. „ 81,99 „ 7,71%



Curriculum vitae.

Am 8. Januar 1901 wurde ich, *Adolf Huber*, aus Wädenswil (Zürich), als Sohn des Jean Huber, Kaufmann, und seiner Gattin Berta, geb. Schnabel, in Toscolano am Garda-See, Prov. Brescia, Oberitalien, geboren. Von 1908 bis 1912 besuchte ich die dortige Primarschule; von 1912 bis Anfang 1915 die „Scuola Tecnica" in Salò, ebenfalls am Garda-See.

1915 siedelten meine Eltern nach Basel über, wo ich bis 1916 die Sekundarschule frequentierte, während der folgenden viereinhalb Jahre den Unterricht der technischen Abteilung der Oberen Realschule in Basel genoss und im Herbste 1921 die Maturitätsprüfung ablegte.

Alsdann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel, bestand im Januar 1924, nach viereinhalb Semestern, das erste Vorexamen in anorganischer Chemie (Prof. Fichter) und physikalischer Chemie (Prof. A. Bernoulli), und Ende 1924 das zweite in organischer Chemie (Prof. H. Rupe).

Unter der Leitung des letzteren begann ich Anfang 1925 meine chemische Doktorarbeit, die im Frühling 1927 zu Ende geführt werden konnte.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, möchte ich an dieser Stelle für das mir erwiesene Wohlwollen und für die Ratschläge, die er mir während der ganzen Arbeit gegeben hat, meinen besten Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit in Basel besuchte ich folgender Herren Professoren Vorlesungen und Praktika:

Fl. Fichter, H. Rupe, P. Ruggli, A. Bernoulli, A. Hagenbach, H. Eckenstein, H. Veillon, L. Zehnder, G. Senn, H. Mohrmann, O. Spiess, K. Joël und P. Häberlin.